

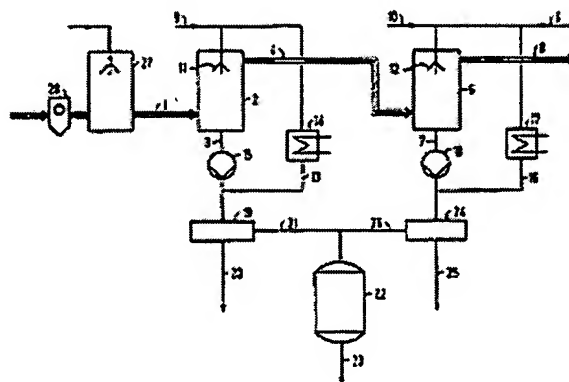
Process and appts. to purify flue gas

Patent number: DE4424367
Publication date: 1996-01-18
Inventor: SCHOTT MANFRED (DE)
Applicant: SIEMENS AG (DE)
Classification:
 - international: B01D53/34; B01D51/10; C01B7/07; C01B17/90
 - european: B01D51/10; B01D53/00C; B01D53/14H; B01D53/50C; B01D53/75; C01B7/07B; C01B17/74
Application number: DE19944424367 19940711
Priority number(s): DE19944424367 19940711

Report a data error here

Abstract of DE4424367

The flue gas is cooled until the water and the HCl it contains condenses. The condensate is sepd. and the gas is further cooled with addn. of H_2O_2 , so that H_2SO_4 is formed from the H_2O_2 and SO_2 in the gas. The H_2SO_4 is sepd. and the purified gas is passed out. Also claimed is an appts. to purify flue gas by the above process. The device has a gas inlet (1) linked to the first cooler (2), from which a condensate line (3) and gas line (4) leave. A gas line (5) runs to a second cooler which has a H_2O_2 feed (6) and H_2SO_4 (7) and gas (8) exit lines. The gas is moistened before or during condensation, and cooled to 45-55 deg C to condense the water and HCl. The gas remaining after condensation is cooled to 34-45 deg C before or during addn. of H_2O_2 . This condensate is concentrated to selling grade HCl, and the vapour produced during concn. is condensed and purified in an anion-exchanger. The H_2SO_4 is concentrated to selling grade H_2SO_4 . The flue gas may be freed of dust before condensation. There may be a device (27) to moisten the gas in line (1). The condensate line (3) is linked to a rectification device (19) to concentrate the HCl. From the rectification device (19), there is a conc. HCl exit line (20) and a water exit line (21) running to an anion-exchanger (22). The H_2SO_4 line (7) is linked to a distn. device (24) to concentrate the H_2SO_4 .



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 24 367 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 44 24 367.7
㉑ Anmeldetag: 11. 7. 94
㉒ Offenlegungstag: 18. 1. 96

⑥ Int. Cl.®:
B 01 D 53/34
B 01 D 51/10
C 01 B 7/07
C 01 B 17/90

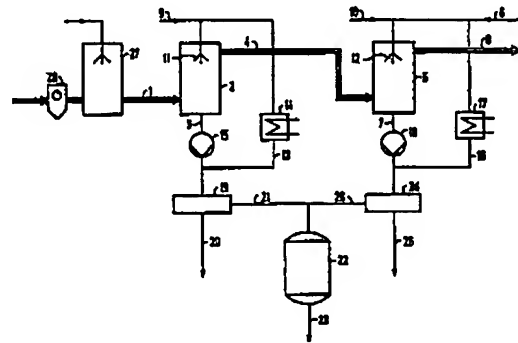
DE 44 24 367 A 1

㉓ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

㉔ Erfinder:
Schott, Manfred, 80798 München, DE

⑤ Verfahren und Einrichtung zur Reinigung von Rauchgas

⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas. Es ist vorgesehen, daß das Rauchgas in einer ersten Kühlvorrichtung (2) abgekühlt wird, bis im Rauchgas enthaltenes Wasser zusammen mit im Rauchgas enthaltenem HCl kondensiert. Das dabei entstehende Kondensat wird abgetrennt und das verbleibende Rauchgas in einer zweiten Kühlvorrichtung (5) weiter abgekühlt. Dabei wird über eine Zuleitung (6) H_2O_2 zugemischt, wodurch aus dem H_2O_2 und im Rauchgas enthaltenem SO_2 Schwefelsäure gebildet wird, die abgetrennt wird. Von der zweiten Kühlvorrichtung (5) wird über eine Rauchgasableitung (8) gereinigtes Rauchgas abgegeben. Das Kondensat aus der ersten Kühlvorrichtung (2) kann zu handelsüblicher Salzsäure aufkonzentriert werden. Die von der zweiten Kühlvorrichtung (5) abgegebene Schwefelsäure kann ebenso auf eine handelsübliche Konzentration aufkonzentriert werden. Bei der Rauchgasreinigung nach der Erfindung fallen verwertbare Produkte an.



DE 44 24 367 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas. Dabei kommt es besonders darauf an, daß aus dem Rauchgas HCl und SO₂ entfernt werden. Beide Stoffe sind Schadstoffe und sollen daher möglichst nicht freigesetzt werden.

Bisher übliche Rauchgas-Reinigungsverfahren sehen den Einsatz von alkalischen Stoffen vor, die mit HCl oder SO₂ chemisch reagieren. Dabei werden Salze gebildet, die in der Regel auf Sonderdeponien endgelagert werden müssen. Beispielsweise werden als alkalische Stoffe Laugen, beispielsweise Natronlauge, Hydroxide, beispielsweise Calciumhydroxid oder auch Carbonate, beispielsweise Calciumcarbonat, eingesetzt.

Bei den bekannten Reinigungsverfahren fallen große Salzmenge an, die nicht verwertbar sind. Nur wenige Salze, beispielsweise Calciumsulfat, können einer sinnvollen Verwendung zugeführt werden. Die Menge des bei der Rauchgasreinigung erzeugten Calciumsulfats übersteigt jedoch den Bedarf, so daß auch dieses Salz einem Endlager zugeführt werden muß.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Einrichtung zur Reinigung von Rauchgas anzugeben, die sich dadurch auszeichnen, daß verwertbare und wirtschaftlich einsetzbare Endprodukte neben dem gereinigten Rauchgas anfallen.

Die Aufgabe, ein geeignetes Verfahren anzugeben, wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß das Rauchgas abgekühlt wird bis im Rauchgas enthaltenes Wasser zusammen mit im Rauchgas enthaltenem HCl kondensiert, daß das dabei entstehende Kondensat abgetrennt wird, daß das verbleibende Rauchgas weiter abgekühlt und ihm Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zuge-mischt wird, wodurch aus dem Wasserstoffperoxid und im Rauchgas enthaltenem Schwefeldioxid (SO₂) Schwefelsäure (H₂SO₄) gebildet wird, daß die gebildete Schwefelsäure (H₂SO₄) abgetrennt wird und daß gereinigtes Rauchgas abgegeben wird.

Da HCl-Gas nur zusammen mit Wasser kondensiert, ist die geschilderte Abtrennung von HCl nur möglich, wenn das Rauchgas ausreichend feucht ist. Das Verfahren zum Reinigen von Rauchgas nach der Erfindung ist daher insbesondere vorteilhafterweise für Rauchgas geeignet, das thermischen Müllverwertungsanlagen entstammt. Da der Müll feucht ist, ist auch das in einer solchen Anlage gebildete Rauchgas feucht. Beispielsweise kann das Verfahren nach der Erfindung zum Reinigen von Rauchgas eingesetzt werden, das beim aus der EP O 302 310 B1 bekannten Schwel-Brenn-Verfahren anfällt.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß als Endprodukte keine Salze anfallen, die einem Endlager zugeführt werden müßten. Vielmehr fallen verwertbare Endprodukte, nämlich das HCl enthaltende Kondensat und Schwefelsäure an. Beide Stoffe können auf einfache Weise in technisch einsetzbare Salzsäure bzw. Schwefelsäure umgewandelt werden. Man kommt bei der Rauchgasreinigung ohne Endlager aus.

Beispielsweise wird das Rauchgas vor oder während der Kondensation angefeuchtet. Das ist erforderlich, falls das zu reinigende Rauchgas eine so geringe Feuchte aufweist, daß HCl nicht durch Kondensation entfernt werden kann. Durch das Anfeuchten des Rauchgas es kann auch trockenes Rauchgas mit dem Verfahren nach der Erfindung gereinigt werden.

Das Rauchgas wird, damit Wasser zusammen mit HCl

kondensiert, auf beispielsweise 45° C bis 55° C, insbesondere auf ca. 50° C, abgekühlt. Dadurch wird gewährleistet, daß aus dem heißen Rauchgas, dessen Temperatur zunächst ca. 160° C beträgt, das Wasser und auch HCl auskondensieren.

Das nach dem Abtrennen des Kondensats verbleibende Rauchgas wird vor oder während der Zugabe von Wasserstoffperoxid auf 35° C bis 45° C, insbesondere auf ca. 40° C, weiter abgekühlt. In diesem Temperaturbereich reagiert das zugegebene Wasserstoffperoxid mit dem noch im Rauchgas vorhandenen Schwefeldioxid, wodurch Schwefelsäure gebildet wird, die abgegeben werden kann.

Das HCl enthaltende Kondensat wird beispielsweise zu handelsüblicher Salzsäure aufkonzentriert. Dabei wird, beispielsweise in einem Rektifikationsprozeß, z. B. 20%ige Salzsäure gebildet.

Die Schwefelsäure kann beispielsweise zu handelsüblicher Schwefelsäure, deren Konzentration zwischen 20% und 96% liegen kann, aufkonzentriert werden.

Mit den Konzentrationsschritten wird der Vorteil erzielt, daß die beim Verfahren zum Reinigen von Rauchgas nach der Erfindung anfallenden Stoffe in handelsübliche Produkte umgewandelt werden.

Der beim Aufkonzentrieren des HCl enthaltenden Konzentrates anfallende Abdampf könnte noch restliches HCl-Gas enthalten. Daher wird beispielsweise der Abdampf kondensiert und in einem Anionenaustauscher gereinigt. Den Anionenaustauscher verläßt dann reines Wasser, das abgegeben werden kann. Der kondensierte Abdampf kann auch statt einem Anionenaustauscher einer Wasseraufbereitung zugeführt werden.

Beispielsweise wird das Rauchgas vor der Kondensation entstaubt. Damit wird der Vorteil erzielt, daß möglichst reine Salzsäure und Schwefelsäure gewonnen werden.

Zum Abkühlen des Rauchgas es kann beispielsweise ein Kühlmittel verwendet werden. Diesem Kühlmittel kann die beim Abkühlen des Rauchgases aufgenommene Wärmeenergie wieder entzogen werden, so daß dasselbe Kühlmittel wieder verwendet werden kann. Als Kühlmittel können beim ersten Abkühlschritt das HCl-haltige Kondensat und beim zweiten Abkühlschritt die noch eine niedrige Konzentration aufweisende Schwefelsäure verwendet werden.

Die Aufgabe, eine geeignete Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas anzugeben, wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß eine Rauchgaszuleitung mit einer ersten Kühlvorrichtung verbunden ist, von der eine Kondensatableitung und eine Rauchgasableitung ausgehen, daß die Rauchgasleitung mit einer zweiten Kühlvorrichtung verbunden ist, die mit einer Zuleitung für Wasserstoffperoxid (H₂O₂) in Verbindung steht, und von der eine Ableitung für Schwefelsäure (H₂SO₄) und eine Rauchgasableitung ausgehen.

Von dieser Einrichtung werden vorteilhafterweise neben gereinigtem Rauchgas nur verwertbare Endprodukte abgegeben.

Der Rauchgaszuleitung ist beispielsweise eine Vorrichtung zum Anfeuchten des Rauchgases zugeordnet. Damit wird gewährleistet, daß HCl auch aus sehr trockenem Rauchgas entfernt werden kann.

Die Kondensatableitung steht beispielsweise mit einer Konzentriereinrichtung, die eine Rektifikationsvorrichtung sein kann, in Verbindung. Dort kann das Kondensat in 20%ige Salzsäure und Wasser aufgeteilt werden. Das Wasser, das zunächst als Dampf anfällt, der später kondensiert, kann noch HCl-Reste enthalten.

Daher ist beispielsweise die Dampf- oder Wasserab-
leitung der Konzentriereinrichtung mit einem Anionen-
austauscher verbunden, der eine Ableitung für gerei-
nigtes Wasser aufweist. Im Anionenaustauscher werden
HCl-Reste zurückgehalten.

Die Ableitung für Schwefelsäure ist beispielsweise
mit einer anderen Konzentriereinrichtung, die eine De-
stillationsvorrichtung sein kann, verbunden. Dort wird
die Schwefelsäure in eine handelsübliche Form über-
führt. Von der Destillationsvorrichtung werden einer-
seits Wasser und andererseits Schwefelsäure mit einer
Konzentration bis 96% abgegeben.

Zur Kühlung des Rauchgases in der ersten Kühlvor-
richtung steht beispielsweise deren Kondensatableitung
über einen Wärmetauscher, der Wärmeenergie abführt,
mit einer Sprühvorrichtung, die sich in der ersten Kühl-
vorrichtung befindet, in Verbindung. Damit wird der
Vorteil erzielt, daß nach einem Anlaufzeitraum kein
Kühlmittel von außen zugespeist werden muß. Entspre-
chendes ist an der zweiten Kühlvorrichtung vorgesehen.
Dort steht die Ableitung für Schwefelsäure über einen
Wärmetauscher, der Wärmeenergie abführt, mit einer
Sprühvorrichtung in der zweiten Kühlvorrichtung in
Verbindung. Zur Aufrechterhaltung der Kühlkreisläufe
sind Pumpen vorgesehen.

Mit dem Verfahren und der Einrichtung nach der Er-
findung wird insbesondere der Vorteil erzielt, daß aus
Rauchgas sowohl HCl als auch SO₂ entfernt werden,
ohne daß Stoffe anfallen, die einem Endlager zugeführt
werden müßten. Es werden vorteilhafterweise nur ver-
wertbare Endprodukte erzeugt.

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung näher er-
läutert:

Die Zeichnung zeigt eine Einrichtung zum Reinigen
von Rauchgas nach der Erfindung, mit der das Verfah-
ren nach der Erfindung durchgeführt werden kann.

Rauchgas, das aus einer Verbrennungsanlage, insbe-
sondere aus einer Schmelz-Brenn-Anlage stammt, hat
beispielsweise eine Temperatur, die 160° C beträgt. Dies-
es Rauchgas wird durch eine Rauchgaszuleitung 1 an
die Einrichtung zur Rauchgasreinigung herangeführt.
Die Rauchgaszuleitung 1 mündet in eine erste Kühlvor-
richtung 2. Dort wird das Rauchgas durch Einspritzen
eines Kühlmittels auf ca. 60° C abgekühlt. Dabei kon-
densiert das Wasser, das im Rauchgas als Dampf vor-
handen war. Außerdem kondensiert das HCl-Gas, das
ebenfalls Bestandteil des zugeleiteten Rauchgases ist.
Von der ersten Kühlvorrichtung 2 geht eine Kondensat-
leitung 3 für das Kondensat aus, das beispielsweise eine
1%ige HCl-Lösung ist. Außerdem geht von der ersten
Kühlvorrichtung 2 eine Rauchgasleitung 4 aus, die in
eine zweite Kühlvorrichtung 5 einmündet. Dort wird
das Rauchgas, aus dem bereits HCl entfernt worden ist,
durch Einspritzen eines Kühlmittels auf ca. 40° C weiter
abgekühlt. Gleichzeitig wird über eine Zuleitung 6, die
mit der zweiten Kühlvorrichtung 5 in Verbindung steht,
Wasserstoffperoxid (H₂O₂) in die zweite Kühlvorrich-
tung 5 eingespeist. Aus dem im Rauchgas noch enthalte-
nen Schwefeldioxid (SO₂) und dem Wasserstoffperoxid
(H₂O₂) entsteht in der zweiten Kühlvorrichtung 5
Schwefelsäure (H₂SO₄) gemäß der Reaktion SO₂ +
H₂O₂ → H₂SO₄. Von der zweiten Kühlvorrichtung 5
gehen eine Ableitung 7 für Schwefelsäure und eine
Rauchgasableitung 8 für gereinigtes Rauchgas aus. So-
wohl die Salzsäure (HCl) als auch die Schwefelsäure
(H₂SO₄) sind verwertbare Produkte. Es fallen keine
Stoffe an, die einem Endlager zugeführt werden müßten.
Zur Kühlung des Rauchgases in den beiden Kühlvor-

richtungen 2, 5 können im laufenden Betrieb die abge-
trennten Flüssigkeiten beitragen. Nur unmittelbar nach
dem Anfahren der Einrichtung zum Reinigen von
Rauchgas muß Kühlfüssigkeit über Zuleitungen 9, 10
Sprühvorrichtungen 11, 12 zugeleitet werden, die sich in
den Kühlvorrichtungen 2, 5 befinden. Für den laufenden
Betrieb der ersten Kühlvorrichtung 2 steht die Konden-
satableitung 3 über eine Kühlleitung 13, in der ein wärme-
ableitender Wärmetauscher 14 angeordnet ist, mit der
Sprühvorrichtung 11 in Verbindung. Für den Umlauf
des Kondensats in diesem Kühlkreislauf sorgt eine in
der Kondensatableitung 3 angeordnete Pumpe 15. Ent-
sprechend steht die Ableitung 7 für Schwefelsäure über
eine Kühlleitung 16, in der ein wärmeableitender Wär-
metauscher 17 angeordnet ist, mit der Sprühvorrichtung
12 in Verbindung. Den Transport des Kühlmittels in
diesem Kühlkreislauf übernimmt eine in der Ableitung 7
für Schwefelsäure angeordnete Pumpe 18.

Die Kondensatableitung 3 steht zum Aufkonzentrieren
der 1%igen Salzsäure mit einer Rektifikationsvorrich-
tung 19 in Verbindung, von der eine Ableitung 20 für
aufkonzentrierte Salzsäure, die beispielsweise 20%ig
sein kann, ausgeht. Diese Salzsäure kann abgefüllt und
als Chemikalie auf unterschiedliche Weise weiterver-
wendet werden. Von der Rektifikationsvorrichtung 19
geht auch eine Wasserableitung 21 aus. Da das dort
abgeleitete Wasser noch HCl enthalten könnte, steht die
Wasserableitung 21 mit einem Anionenaustauscher 22
in Verbindung. Von dort geht eine Ableitung 23 für
gereinigtes Wasser (Deionat) aus. Die Wasserableitung
21 kann statt mit einem Anionenaustauscher 22 auch mit
einer anderen Wasseraufbereitungsanlage in Verbin-
dung stehen.

Die Ableitung 7 für Schwefelsäure der zweiten Kühl-
vorrichtung 5 steht mit einer Destillationsvorrichtung
24 in Verbindung. Dort wird die ca. 1,3%ige Schwefel-
säure, die über die Ableitung 7 herantransportiert wird,
auf eine handelsübliche Konzentration zwischen 20%
und 96% aufkonzentriert. Von der Destillationsvorrich-
tung 24 geht eine Ableitung 25 für aufkonzentrierte
Schwefelsäure aus. Diese Schwefelsäure kann genauso
wie die Salzsäure abgefüllt und verschiedenen Verwen-
dungsmöglichkeiten zugeführt werden. Von der Destil-
lationsvorrichtung 24 geht auch eine Wasserableitung
26 aus, die wie die Wasserableitung 21 der Rektifika-
tionsvorrichtung 19 mit dem Anionenaustauscher 22
oder mit einer anderen Wasseraufbereitungsanlage ver-
bunden sein kann.

Die gezeigte Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas
gibt über die Rauchgasableitung 8 Rauchgas ab, das
sowohl von HCl-Gas als auch von SO₂ befreit ist. Außer
dem gereinigten Rauchgas werden von der Einrichtung
nur Stoffe abgegeben, die nicht auf Sonderdeponien
endgelagert werden müssen. Alle diese abgegebenen
Stoffe sind sogar verwertbar. Über die Ableitung 20
wird aufkonzentrierte Salzsäure und über die Ableitung
25 wird konzentrierte Schwefelsäure abgegeben. Beide
Säuren werden in der Chemischen Industrie als Aus-
gangsstoffe benötigt. Über die Ableitung 23 wird gerei-
nigtes Wasser abgegeben, das abgeleitet werden kann.

Da HCl nur aus feuchtem Rauchgas zuverlässig abge-
trennt werden kann, ist der Rauchgaszuleitung 1, falls
trockenes Rauchgas vorliegt, eine Vorrichtung 27 zum
Anfeuchten des Rauchgases zugeordnet.

Zum Entstauben des Rauchgases kann der Rauchgas-
zuleitung 1 ein Entstauber (Zyklon) 28 zugeordnet sein.

Patentansprüche

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

1. Verfahren zum Reinigen von Rauchgas, dadurch gekennzeichnet, daß das Rauchgas abgekühlt wird bis im Rauchgas enthaltenes Wasser zusammen mit im Rauchgas enthaltenem HCl kondensiert, daß das dabei entstehende Kondensat abgetrennt wird, daß das verbleibende Rauchgas weiter abgekühlt und ihm H_2O_2 zugemischt wird, wodurch aus dem H_2O_2 und im Rauchgas enthaltenem SO_2 H_2SO_4 gebildet wird, daß die gebildete H_2SO_4 abgetrennt wird und daß gereinigtes Rauchgas abgegeben wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Rauchgas vor oder während der Kondensation angefeuchtet wird. 15
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Rauchgas, damit Wasser zusammen mit HCl kondensiert, auf 45°C bis 55°C abgekühlt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das nach dem Abtrennen des Kondensats verbleibende Rauchgas vor oder während der Zugabe von H_2O_2 auf 35°C bis 45°C abgekühlt wird. 20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensat zu handelsüblicher Salzsäure aufkonzentriert wird. 25
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der beim Aufkonzentrieren anfallende Abdampf kondensiert und in einem Anionenaustauscher gereinigt wird. 30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelsäure zu handelsüblicher Schwefelsäure aufkonzentriert wird. 35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Rauchgas vor der Kondensation entstaubt wird.
9. Einrichtung zum Reinigen von Rauchgas, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rauchgaszuleitung (1) mit einer ersten Kühlvorrichtung (2) verbunden ist, von der eine Kondensatleitung (3) und eine Rauchgasleitung (4) ausgehen, daß die Rauchgasleitung (4) mit einer zweiten Kühlvorrichtung (5) verbunden ist, die mit einer Zuleitung (6) für H_2O_2 in Verbindung steht, und von der eine Ableitung (7) für H_2SO_4 und eine Rauchgasableitung (8) ausgehen. 40
10. Einrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Rauchgaszuleitung (1) eine Vorrichtung (27) zum Anfeuchten des Rauchgases zugeordnet ist. 45
11. Einrichtung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensatleitung (3) mit einer Rektifikationsvorrichtung (19) zum Aufkonzentrieren von Salzsäure verbunden ist. 50
12. Einrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß von der Rektifikationsvorrichtung (19) eine Ableitung (20) für aufkonzentrierte Salzsäure und eine Wasserableitung (21) ausgehen und daß die Wasserableitung (21) mit einem Anionenaustauscher (22) verbunden ist. 55
13. Einrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ableitung (7) für H_2SO_4 mit einer Destillationsvorrichtung (24) zum Aufkonzentrieren der Schwefelsäure verbunden ist. 60

- Leerseite -

